

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-213304

(43)Date of publication of application : 28.08.1989

(51)Int.Cl.

C08F 2/48

C08G 85/00

C08G 85/00

(21)Application number : 63-037034

(71)Applicant : ASAHI DENKA KOGYO KK

(22)Date of filing : 19.02.1988

(72)Inventor : OKAWA KAZUO

(54) RESIN COMPOSITION FOR PHOTOCHEMICAL MOLDING

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject resin curable with active energy rays, having the various characteristics required as a resin for photochemical molding and containing, as essential components, a cationically polymerizable organic compound curable with energy rays and an energy rays-sensitive cationic polymerization initiator.

CONSTITUTION: A composition containing, as essential components, (A) a cationically polymerizable organic compound curable with energy rays (e.g., 3,4-epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexane carboxylate or trimethylene oxide) and (B) an energy rays-sensitive cationic polymerization initiator, preferably in an amount of 0.5W7pts.wt. based on 100pts.wt. of the organic compound (A). For example, a compound of the formula $(R^1)_a(R^2)_b(R^3)_c(R^4)_d(Z)$ (where Z is S, Te, halogen, etc.; R¹WR⁴ are each organic groups; aWd are each valence number of OW3 which satisfies a+b+c+d=Z; M is (semi)metal; X is halogen; m is net charge of halide complex ion; n is number of halogen atoms) is preferably used as said polymerization initiator (B).

⑫ 公開特許公報(A) 平1-213304

⑤ Int. Cl.⁴C 08 F 2/48
C 08 G 85/00

識別記号

MDH
NUY
1 0 1

庁内整理番号

2102-4 J
8016-4 J

④ 公開 平成1年(1989)8月28日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑥ 発明の名称 光学的造形用樹脂組成物

⑪ 特 願 昭63-37034

⑫ 出 願 昭63(1988)2月19日

⑬ 発 明 者 大 川 和 夫 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電化工業株式会社
内

⑭ 出 願 人 旭電化工業株式会社 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号

⑮ 代 理 人 弁理士 古 谷 馨

明 細 書

1. 発明の名称

光学的造形用樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

- 1 必須成分として、(a)エネルギー線硬化性カチオン重合性有機物質、(b)エネルギー線感受性カチオン重合開始剤を含有することを特徴とする光学的造形用樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は活性エネルギー線硬化型の光学的造形用樹脂組成物に関する。詳しくは必須成分としてエネルギー線硬化性カチオン重合性有機物質、エネルギー線感受性カチオン重合開始剤を含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化型光学的造形用樹脂組成物に関するものである。

〔従来の技術及び発明の解決しようとする課題〕

一般に鋳型製作時に必要とされる製品形状に対応する模型、或いは切削加工の蝋制御用又

は形彫放電加工電極用の模型の製作は手加工により、或いはNCフライス盤等を用いたNC切削加工により行われていた。

然しながら、手加工による場合は多くの手間と熟練とを要するという問題があり、NC切削加工による場合は刃物刃先形状変更のための交換や摩耗等を考慮した複雑な工作プログラムを作る必要があると共に、加工面に生じた段を除くために、さらに仕上げ加工を必要とする場合があるという問題もある。最近、これらの従来技術の問題点を解消し、鋳型製作用、蝋加工用、形彫放電加工用の複雑な模型や種々の定形物を光学的造形法により創成する新しい手法に関する技術開発が期待されている。

光学的造形用樹脂としては、エネルギー線による硬化感度が優れていること、硬化後の紫外線透過率が良いこと、低粘度であること、 γ 特性が大きいこと、硬化時の体積収縮率が小さいこと、自己接着性が良いこと、酸素雰囲気下で硬化することなどの種々の特性が要求される。

光学的造形用樹脂としては従来よりラジカル重合性樹脂組成物があり、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、ポリエーテルアクリレートなどを主成分とした感光性樹脂が従来から知られているが、ラジカル重合のため空気中の酸素により反応が阻害される、硬化時の収縮率が多い、エネルギー感度が低い、低粘度樹脂に皮膚刺激性があるという問題などから、光学的造形用樹脂としては実用性に乏しい。

〔課題を解決するための手段〕

本発明はかかる光学的造形用樹脂として要求される各種の諸特性を有する感光性樹脂を鋭意検討した結果、見出されたものである。

本発明の目的は、活性エネルギー線による光学的造形システムに最適な樹脂組成物を提供することにある。

本発明の光学的造形用樹脂組成物は必須成分として、(a)エネルギー線硬化性カチオン重合性有機物質、(b)エネルギー線感受性カチオン重合

開始剤を含有させたものである。即ち、本発明の光学的造形用樹脂組成物はエネルギー線硬化性カチオン重合性樹脂組成物であるため、活性エネルギー線による硬化反応は空気中の酸素により全く影響を受けることはなく、かつ感度が非常に高い。また、硬化時の体積収縮を小さくすることができるため、非常に精度の優れた造形物が得られると共に、低粘度樹脂組成物が容易に得られるため造形時間の短縮が可能になる。

本発明組成物の構成要素となるエネルギー線硬化性カチオン重合性有機物質(a)とは、エネルギー線感受性カチオン重合開始剤の存在下、エネルギー線照射により高分子化又は架橋反応するカチオン重合性化合物で、例えばエポキシ化合物、環状エーテル化合物、環状ラクトン化合物、環状アセタール化合物、環状チオエーテル化合物、スピロオルソエステル化合物、ビニル化合物などの1種又は2種以上の混合物からなるものである。かかるカチオン重合性化合物の中でも1分子中に少なくとも1個以上のエポキ

シ基を有する化合物は好ましいものであり、例えば従来公知の芳香族エポキシ樹脂、脂環族エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂が挙げられる。ここで芳香族エポキシ樹脂として好ましいものは、少なくとも1個の芳香核を有する多価フェノール又はそのアルキレンオキサイド付加体のポリグリシジルエーテルであって、例えばビスフェノールA又はそのアルキレンオキサイド付加体とエピクロロヒドリンとの反応によって製造されるグリシジルエーテル、エポキシノボラック樹脂が挙げられる。また脂環族エポキシ樹脂として好ましいものとしては、少なくとも1個の脂環族環を有する多価アルコールのポリグリシジルエーテル又はシクロヘキセン又はシクロペンテン環含有化合物を過酸化水素、過酸等の適当な酸化剤でエポキシ化することによって得られるシクロヘキセンオキサイド又はシクロペンテンオキサイド含有化合物が挙げられる。脂環族エポキシ樹脂の代表例としては、水素添加ビスフェノールAジグリシジルエーテル、3,

4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル-5,5-ビスピロ-3,4-エポキシ)シクロヘキサン-メタジオキサン、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ビニルシクロヘキセンジオキサイド、4-ビニルエポキシシクロヘキサン、ビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシル-3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、メチレンビス(3,4-エポキシシクロヘキサン)、ジシクロペンタジエンジオキサイド、エチレングリコールのジ(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)エーテル、エチレンビス(3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジオクチル、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジ-2-エチルヘキシルなどが挙げられる。

さらに脂肪族エポキシ樹脂として好ましいもの

のは、脂肪族多価アルコール又はそのアルキレンオキサイド付加物のポリグリシジルエーテル、脂肪族長鎖多塩基酸のポリグリシジルエステル、グリシジルアクリレートやグリシジルメタクリレートのホモポリマー、コポリマーなどがあり、その代表例としては1,4-ブタンジオールのジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールのジグリシジルエーテル、グリセリンのトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンのトリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールのジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールのジグリシジルエーテル、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン等の脂肪族多価アルコールに1種又は2種以上のアルキレンオキサイドを付加することにより得られるポリエーテルポリオール、ポリグリシジルエーテル、脂肪族長鎖二塩基酸のジグリシジルエステルが挙げられる。さらに脂肪族高級アルコールのモノグリシジルエーテルやフェノール、クレゾール、ブチルフェノール又はこ

のようなチエタン化合物；エチレングリコールジビニルエーテル、ポリアルキレングリコールジビニルエーテル、アルキルビニルエーテル、3,4-ジヒドロピラン-2-メチル(3,4-ジヒドロピラン-2-カルボキシレート)のようなビニルエーテル化合物；エポキシ化合物とラクトンとの反応によって得られるスピロオルソエステル化合物；ビニルシクロヘキサン、イソブチレン、ポリブタジエンのようなエチレン性不飽和化合物及び上記化合物の誘導体が挙げられる。

これらのカチオン重合性化合物は単独或いは2種以上のものを所望の性能に応じて配合して使用することができる。

これらのカチオン重合性有機物質のうちで特に好ましいものは脂環族系エポキシ樹脂であり、カチオン重合反応性、低粘度化、紫外線透過性、厚膜硬化性、体積収縮率などの点で良好な特性を示す。

必須成分のカチオン重合性有機物質としては、

れらにアルキレンオキサイドを付加することにより得られるポリエーテルアルコールのモノグリシジルエーテル、高級脂肪酸のグリシジルエステル、エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ブチル、エポキシステアリン酸オクチル、エポキシ化アマニ油、エポキシ化ポリブタジエン等が挙げられる。

エポキシ化合物以外のカチオン重合性有機物質の例としては、トリメチレンオキサイド、3,3-ジメチルオキセタン、3,3-ジクロロメチルオキセタンなどのオキセタン化合物；テトラヒドロフラン、2,3-ジメチルテトラヒドロフランのようなオキサラン化合物；トリオキサン、1,3-ジオキサラン、1,3,6-トリオキサンシクロオクタンのような環状アセタール化合物； β -プロピオラクトン、 ϵ -カプロラクTONのような環状ラクトン化合物；エチレンスルフィド、1,2-プロピレンスルフィド、チオエピクロロヒドリンのようなチイラン化合物；1,3-プロピンスルフィド、3,3-ジメチルチエタン

脂環族エポキシ樹脂を少なくとも50%（重量基準）以上含有するものが本発明の光学的造形用樹脂組成物として特に優れた特性を有する。

本発明で使用するエネルギー線感受性カチオン重合開始剤(b)とは、エネルギー線照射によりカチオン重合を開始させる物質を放出することが可能な化合物であり、特に好ましいものは照射により重合開始能のあるルイス酸を放出するオニウム塩である複塩の一群のものである。

かかる化合物の代表的なものは一般式



〔式中、カチオンはオニウムであり、ZはS, Se, Te, P, As, Sb, Bi, O, ハロゲン（例えばI, Br, Cl）、 $N \equiv N$ であり、 R^1, R^2, R^3, R^4 は同一でも異なってもよい有機の基である。a, b, c, dはそれぞれ0~3の整数であって $a+b+c+d$ はZの価数に等しい。Mはハロゲン化物錯体の中心原子である金属又は半金属(metalloid)であり、B, P, As, Sb, Fe, Sn, Bi, Al, Ca, In, Ti, Zn, Sc, V, Cr, Mn, Co等である。Xはハロゲンであり、mはハロゲン

化物錯体イオンの正味の電荷であり、 n はハロゲン化物錯体イオン中のハロゲン原子の数である。) で表される。

上記一般式の陰イオン MX_{n+m}^- の具体例としては、テトラフルオロボレート(BF_4^-)、ヘキサフルオロホスフェート(PF_6^-)、ヘキサフルオロアンチモネート(SbF_6^-)、ヘキサフルオロアルセネート(AsF_6^-)、ヘキサクロロアンチモネート($SbCl_6^-$)等が挙げられる。

さらに一般式 $MX_n(OH)^-$ の陰イオンも用いることができる。また、その他の陰イオンとしては過塩素酸イオン(ClO_4^-)、トリフルオロメチル亜硫酸イオン($CF_3SO_3^-$)、フルオロスルホン酸イオン(FSO_3^-)、トルエンスルホン酸陰イオン、トリニトロベンゼンスルホン酸陰イオン等が挙げられる。

このようなオニウム塩の中でも特に芳香族オニウム塩をカチオン重合開始剤として使用するのが特に有効であり、なかでも特開昭50-151996号、特開昭50-158680号公報等に記載の芳香族

ハロニウム塩、特開昭50-151997号、特開昭52-30899号、特開昭56-55420号、特開昭55-125105号公報等に記載のVI A族芳香族オニウム塩、特開昭50-158698号公報等に記載のV A族芳香族オニウム塩、特開昭56-8428号、特開昭56-149402号、特開昭57-192429号公報等に記載のオキソスルホキソニウム塩、特開昭49-17040号公報等に記載の芳香族ジアゾニウム塩、米国特許第4139655号明細書等に記載のチオピリリウム塩等が好ましい。また、アルミニウム錯体/光分解ケイ素化合物系開始剤等も挙げられる。

かかるカチオン重合開始剤にはベンゾフェノン、ベンゾインイソプロピルエーテル、チオキサントンなどの光増感剤を併用することもできる。

本発明の組成物におけるエネルギー線感受性カチオン重合開始剤(b)は一般的にはエネルギー線硬化性カチオン重合性有機物質(a) 100重量部に対して0.1~15重量部、好ましくは0.5~7重量部の範囲で含有することができる。

本発明の光学的造形用樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない限り必要に応じて前述記載のカチオン重合性有機物質以外のラジカル重合性有機物質、熱感受性重合開始剤、顔料、染料等の着色剤、消泡剤、レベリング剤、増粘剤、難燃剤、酸化防止剤等の各種樹脂添加剤、シリカ、ガラス粉、セラミックス粉、金属粉等の充填剤、改質用樹脂などを適量配合して使用することができる。ラジカル重合性有機物質としては、例えばエポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート、ポリエーテルアクリレートなどのアクリレート系樹脂が挙げられる。熱感受性重合開始剤としては、例えば特開昭57-49613号、特開昭58-37004号公報記載の脂肪族オニウム塩類が挙げられる。

本発明組成物の粘度としては、好ましくは常温で2000cps以下のもの、さらに好ましくは1000cps以下のものである。粘度があまり高くなるとモデル造形の所要時間が長くなるため作業性が悪くなる傾向がある。一般に造形用樹脂

組成物は硬化時に体積収縮をするので、精度の点から収縮の小さいことが要望される。本発明組成物の硬化時の体積収縮率としては、好ましくは5%以下、更に好ましくは3%以下のものである。

本発明の具体的実施方法としては、特開昭60-247515号公報に記載されている様に、本発明の光学的造形用樹脂組成物を容器に収容し、該樹脂組成物中に導光体を挿入し、前記容器と該導光体とを相対的に移動しつつ該導光体から硬化に必要な活性エネルギー線を選択的に供給することによって所望形状の固体を形成することができる。本発明組成物を硬化する際に使用する活性エネルギー線としては、紫外線、電子線、X線、放射線或いは高周波等を用いることができる。これらのうちでも1800~5000Åの波長を有する紫外線が経済的に好ましく、その光源としては、紫外線レーザー、水銀ランプ、キセノンランプ、ナトリウムランプ、アルカリ金属ランプ等が使用できる。特に好ましい光源として

はレーザー光源であり、エネルギーレベルを高めて造形時間を短縮し、良好な集光性を利用して造形精度を向上させることが可能である。また、水銀ランプ等の各種ランプからの紫外線を集光した点光源も有効である。さらに、硬化に必要な活性エネルギー線を本樹脂組成物に選択的に供給するためには、該樹脂組成物の硬化に適した波長の2倍の相等しい波長を有し、且つ位相の揃った2つ以上の光束を該樹脂組成物において相互に交差するように照射して2光子吸収により該樹脂組成物の硬化に必要なエネルギー線を得、該光の交差箇所を移動して行うこともできる。前記位相の揃った光束は、例えばレーザー光により得ることができる。

本発明組成物は、活性エネルギー線によるカチオン重合反応により硬化が進むため、使用するカチオン重合性有機物質の種類によっては活性エネルギー線照射時、該樹脂組成物を30~100℃程度に加熱することにより架橋硬化反応を効果的に促進することもできるし、さらにエネル

ギー線照射して得られた造形物を40~100℃の温度に加熱処理することにより機械強度の優れた造形物を得ることもできる。

本発明の光学的造形用樹脂組成物は、三次元立体モデルを層状形成物の積み重ねによって作成するための非常に優れたものであり、金型を用いないでモデルの創成加工ができ、しかも自由曲面などCAD/CAMとのドッキングによりあらゆる形状が高精度に創成できるなど、工業的価値は極めて大きい。例えば、本樹脂組成物の応用分野としては、設計の途中で外観デザインを審査するためのモデル、部品相互の組み合わせの不都合をチェックするためのモデル、鑄型を製作するための木型、金型を製作するための微細加工用モデルなど、幅広い用途に利用することができる。

〔実施例〕

以下、実施例によって本発明の代表的な例について更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例によって制約されるものではない。例

中「部」は重量部を意味する。

実施例 1

3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサカルボキシレート80部、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル20部からなるカチオン重合性有機物質100部とエネルギー線感受性カチオン重合開始剤ビス〔4-(ジフェニルスルホニオ)フェニル〕スルフィドビスジヘキサフルオロアンチモネート2部をよく混合して低粘度(160cps)の造形用樹脂組成物を得た。樹脂組成物を入れる容器を載せた三次元NC(数値制御)テーブル、ヘリウム・カドミウムレーザー(波長325nm)と光学系及びパーソナル・コンピュータをメインとする制御部より構成される造形実験システムを使用して、この樹脂組成物から直径12mm、高さ15mm、厚さ0.5mmの円筒を造形した。この造形物は歪みがなく極めて造形精度が高く、かつ機械強度や硬度が優れたものであった。

実施例 2

ビスフェノールAジグリシジルエーテル30部、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサカルボキシレート60部、ビニルシクロヘキセンジオキシド10部からなるカチオン重合性有機物質とエネルギー線重合開始剤トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート1.5部をよく混合して均一の光学的造形用樹脂組成物を得た。この組成物を60℃に加熱しながら、実施例1に示したレーザー光造形実験システムで複雑な円錐状の造形物を作成したところ、本樹脂組成物はレーザー光による硬化性が優れ、かつ、精度、機械強度の優れた造形性を示した。

実施例 3

3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサカルボキシレート85部、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート15部、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート3部、ペンゾフェノン1部を十分混合して光学的造形用樹脂組成物を得た。

実施例1に示した造形実験システムを用いて、この組成物からコップ状造形物を作成したところ、歪みがなく、造形精度の優れたものが得られた。

比較例 1

ポリエステルアクリレート70部、トリメチロールプロパントリアクリレート30部、イソブチルベンゾインエーテル3部よりエネルギー線硬化性ラジカル重合樹脂組成物を得た。この組成物を使用して実施例1に示したのと同様の造形実験システムによる円筒作成テストを行ったところ、レーザー光による硬化感度が悪く、造形所要時間は長時間であった。また、得られた造形物は大きな硬化収縮による歪みが発生し、造形精度が劣り、機械強度のもろいものであった。

出願人代理人 古 谷 馨